

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

551 742

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/087606 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 28/02**,
20/10, 40/06

(DE). HUBER, Christian [DE/DE]; Söldenhofstrasse 16,
83308 Trostberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003519

(74) Anwalt: **WEICKMANN & WEICKMANN**; Postfach
860 820, 81635 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. April 2004 (02.04.2004)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 15 270.9 3. April 2003 (03.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH** [DE/DE]; Dr. Albert-Frank-Str. 32, 83308
Trostberg (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HOLLAND, Uwe**
[DE/DE]; Federteilstückstr. 12, 86517 Wehringen
(DE). **DEGENKOLB, Matthias** [DE/DE]; Wittels-
bacher Str. 2, 86199 Augsburg (DE). **RIEDMILLER,**
Joachim [DE/DE]; Metzstr. 19e, 86316 Friedberg (DE).
GÄBERLEIN, Peter [DE/DE]; Bauernfeindstr. 18a,
86159 Augsburg (DE). **STOHR, Werner** [DE/DE]; Wil-
helm-Hauff-Str. 28, 86161 Augsburg (DE). **PFEUFFER,**
Thomas [DE/DE]; Sepp-Kiene-Str. 7, 83308 Trostberg

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POWDERY BUILDING COMPOUND

(54) Bezeichnung: PULVERFÖRMIGE BAUSTOFFZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The invention relates to a delayed action powdery building compound, consisting of a reactive support material and a liquid polymer component applied to said support material. The inventive compound can contain the support material in the form of hydraulic (latent) binder, inorganic additives and/or organic components, and the polymer component, for example in the form of polyvinyl alcohols, polyvinyl acetates and AMPS-based polymers. Said compound makes it possible to obtain the delayed liberation of the support material in an aqueous building chemical mixture as a result of a time-dependent separation of the polymer component from said support material. Said powdery building compound also makes it possible to carry out a time-controlled hardening of hydratable building material mixtures and to obtain a time-controlled internal drying of aqueous dispersion-based materials.

(57) Zusammenfassung: Beansprucht wird eine pulverförmige Baustoffzusammensetzung mit verzögerter Wirkung, die ein reaktives Trägermaterial sowie eine auf das Trägermaterial aufgebrachte flüssige Polymerverbindung umfasst. Mit dieser Zusammensetzung, die als Trägermaterial vorzugsweise (latent-)hydraulische Bindemittel, anorganische Zusätze und/oder organische Verbindungen sowie als Polymerverbindung bspw. Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate und Polymere auf Basis AMPS enthalten kann, gelingt durch das zeitabhängige Ablösen der Polymerkomponente vom Trägermaterial dessen zeitlich verzögerte Freisetzung in der mit Wasser angemachten bauchemischen Abmischung. Somit erfolgt mit dieser pulverförmigen Baustoffzusammensetzung eine zeitlich gesteuerte Aushärtung von hydratisierbaren Baustoffgemischen und es ist auch eine zeitlich gesteuerte "innere Trocknung" von Baustoffen möglich, die auf wässrigen Dispersionen basieren.

WO 2004/087606 A1

Pulverförmige Baustoffzusammensetzung

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine pulverförmige Baustoffzusammensetzung mit verzögerter Wirkung.

5

Gegenwärtig gewinnen bauchemische Produkte, die den Verarbeiter in die Lage versetzen, einen möglichst schnellen Baufortschritt zu erreichen, immer mehr an Bedeutung. Dem Fachmann sind dabei vor allem entsprechend schnell abbindende Systeme bekannt, deren Eigenschaften hinsichtlich dem Abbindeverhalten und der Festigkeitsentwicklung durch das Verhältnis aus Portlandzement und Tonerdeschmelzzement festgelegt werden (K. Krenkler, Chemie des Bauwesens, Bd. 1, S. 178).

10

Um dem Schwund entsprechender Rezepturen zu begegnen, kann der versierte Formulierer zusätzlich zum bereits im Portlandzement enthaltenen Sulfatträger, der vornehmlich der Abbindesteuerung des Portlandzementes dient, entsprechend weitere Sulfat-einbringende Verbindungen einsetzen. Diese sorgen über ihre temperaturabhängige Löslichkeit für die Bildung expansiver, kristallwasserreicher sog. Afm/Aft-Phasen und sie wirken dem Schwinden der entsprechenden Formulierung im plastischen Zustand entgegen. Bei geschickter Wahl der Komponenten und deren mengenmäßiger Zusammensetzung können die Sulfat-einbringenden Verbindungen zusätzlich über den Effekt der "kristallinen Wasserbindung" für eine schnelle Reife des Untergrundes zum Belegen mit dampfdiffusionsdichten Belägen sorgen.

15

20

25

Allgemein bekannt ist auch die Tatsache, dass die hohen Anforderungen an die eingesetzten Baustoffe den Einsatz zahlreicher Additive wie Fließmittel, redispergierbarer Pulver etc. notwendig machen. Darüber hinaus sind die geforderten Verarbeitungseigenschaften solch schnell abbindender Systeme nach dem Stand der Technik generell nur durch den kombinierten Einsatz beschleunigender und verzögernder Additive wie z.B. Li_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

30

- 2 -

Weinsäure, Citronensäure etc. einstellbar.

Aufgrund des komplexen und auch heute noch nicht völlig verstandenen Zusammenspiels der einzelnen Komponenten in diesen extrem komplizierten Formulierungen werden diese Produkte in der Regel als "Einstellprodukte" bezeichnet, d.h. die Formulierung muss bei jeder einzelnen Produktionskampagne erneut auf die aktuell zur Verfügung stehenden Rohstoffe eingestellt werden.

Aufgrund der immer noch als nachteilig erachteten Komplexität der beschriebenen bauchemischen Produkte hat sich für die vorliegende Erfindung die Aufgabe gestellt, eine pulverförmige Baustoffzusammensetzung mit verzögerter Wirkung bereit zu stellen, die hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit und dem Einsatz der komplexen Steueradditive eine alternative und einfache Möglichkeit zur Einstellung der Verarbeitungszeit darstellt.

Gelöst wurde diese Aufgabe mit einer entsprechenden Baustoffzusammensetzung, die

a) ein reaktives Trägermaterial, sowie

b) eine auf das Trägermaterial aufgebrachte flüssige Polymerverbindung umfasst.

Überraschend wurde mit dieser Zusammensetzung gefunden, dass beispielsweise in Portlandzement/Tonerdeschmelzzement-Mischungen durch die verzögerte Freisetzung der beschleunigenden Tonerdeschmelzzement-Komponente auch ohne den bislang erforderlichen Zusatz entsprechender Verzögerer eine für den Anwender ausreichend lange Verarbeitungszeit eingestellt werden kann. Dabei kann gleichzeitig durch die nun verspätet einsetzende Wirkung des als beschleunigende Komponente wirkenden reaktiven Trägermaterials mit dem Anrühren der Zubereitung ein Verarbeitungsprofil erreicht werden, wie es für ein normal abbindendes System auf Basis Portlandzement üblich ist. Dabei ist eine über die Zeit stabile Konsistenz festzustellen, ein Ansteifen ist nicht zu beobachten. Zudem ist

- 3 -

nach der Freisetzung der beschleunigenden Komponente entsprechend einem schnell abbindenden Portlandzement/Tonerdeschmelzzement-System ein schnelles Erstarren und eine schnelle Festigkeitsentwicklung festzustellen. Völlig überraschend wurde auch gefunden, dass die
5 erfindungsgemäße Baustoffzusammensetzung im Vergleich zu einem konventionell formulierten System, in dem die Portlandzement- und die Tonerdeschmelzzement-Komponente zeitgleich mit ihrer Hydratation beginnen, analog einem Portlandzement-System reagieren, dem die entsprechende Tonerdeschmelzzement-Menge bereits zum Zeitpunkt t_0 zur
10 Verfügung stand. Dies ist vermutlich auf die Vorhydratation des Portlandzementes und die erst später zum Zeitpunkt t_x ermöglichte Mitreaktion des Tonerdeschmelzzementes zurückzuführen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich als Komponente a) ein Trägermaterial als besonders geeignet gezeigt, das aus einem (latent-) hydraulischen Bindemittel, ausgewählt aus der Gruppe Portlandzement, Portlandzementklinkermehle, Tonerdeschmelzzemente, Calciumsulfoaluminat, Natriumaluminat, $\text{CaSO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$ (mit $n = 0$ bis 1,5) und CaO besteht. Bevorzugt sind Tonerdeschmelzzemente. Gleichmaßen gut geeignet ist aber auch
15 ein Trägermaterial, bei dem es sich um anorganische Zusätze, ausgewählt aus der Gruppe $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, Aluminiumverbindungen wie $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und Aluminiumpulver, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ und Peroxide handelt. Die Erfindung berücksichtigt als Trägermaterial aber auch organische Verbindungen, die aus der Gruppe Calciumformiat, Weinsäuren und deren (gemischte) Salze sowie Citronensäure und deren (gemischte) Salze,
20 Triethanolaminhydrochlorid, Tris(hydroxymethyl)-aminomethan und Hydrazide ausgewählt werden können.

Als geeignete reaktive Trägermaterialien kommt somit ein breites Spektrum
30 an zeitlich verzögert freisetzbaren Komponenten in Frage, die in der Lage sind, in die Ausbildung der makroskopischen Eigenschaften der Endprodukte einzugreifen.

- 4 -

Hinsichtlich der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Komponente b) enthaltenen Polymerverbindung sieht die Erfindung vorzugsweise mindestens einen Vertreter der Reihe Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polymere auf Basis AMPS, (un-)modifizierte Biopolymere wie Xanthane, Carrageenane, Celluloseether und Stärkeether, Silane, Polyethylenglykole und Wachse vor.

Besonders vorteilhaft haben sich Baustoffzusammensetzungen gezeigt, die das Trägermaterial mit einer mittleren Teilchengröße von 0,001 µm bis 1 cm, insbesondere von 0,01 µm bis 1 mm enthalten.

Neben der pulverförmigen Zusammensetzung berücksichtigt die vorliegende Erfindung auch deren Verwendung und zwar zum einen zur zeitlich gesteuerten Aushärtung von hydratisierbaren Baustoffmischungen und zum anderen zur zeitlich gesteuerten "inneren Trocknung" von Baustoffen, die auf wässrigen Dispersionen basieren.

Bei den beiden beanspruchten Verwendungsalternativen sollte die gesteuerte Aushärtung erfindungsgemäß bevorzugt durch das Ablösen der Polymerverbindung vom Trägermaterial und hierbei insbesondere durch eine mechanische Einwirkung und/oder durch die Einwirkung eines Lösemittels erfolgen, wobei im letztgenannten Fall Wasser als Lösemittel besonders zu bevorzugen ist.

Eine weitere bevorzugte Verwendungsvariante sieht vor, dass das Ablösen durch die Zugabe eines Aktivators vor, während und/oder nach dem Anmischen des Baustoffgemisches unterstützt wird, wobei dann als Aktivator mindestens ein Vertreter der Reihe der Borate, vorzugsweise in Mengen 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Trägermaterial, eingesetzt wird. Dabei kann erfindungsgemäß der Aktivator sowohl in flüssiger Form als auch als Pulver oder als eine auf einem Trägermaterial fixierte Flüssigkeit zugesetzt werden.

- 5 -

Schließlich berücksichtigt die vorliegende Erfindung noch eine spezielle Verwendung der pulverförmigen Zusammensetzung in Baustoffgemischen, die neben Zuschlagsstoffen und Additiven Bindemittel, vorzugsweise in Form von Portlandzement, Portlandzementklinkermehlen, Tonerdeschmelz-
5 zementen, Kalk, CaSO_4 mit unterschiedlichen und einstellbaren Hydratstufen, Wasserglas, (aktivierbare) Schlacken, wie z.B. Hüttensande und Flugaschen, Calciumsulfoaluminate und/oder Phosphatzemente, enthalten.

Zusammenfassend folgt die beanspruchte pulverförmige Baustoffzusammensetzung bei ihrer jeweiligen Verwendung dem Prinzip, dass durch
10 das Coaten oder Beschichten einzelner oder mehrerer reaktiver Komponenten mit geeigneten Überzugsmaterialien, die sich im Zuge des Anmischens der wässrigen Zubereitung von den geccoateten Komponenten ablösen und diese bezogen auf den ersten Zusatz von Wasser zur
15 trockenen Zubereitung zeitlich verzögert in ihrer ursprünglichen aktiven Form freisetzen, eine zeitlich verzögerte Freisetzung von Komponenten innerhalb einer nach Wasserzugabe aushärtenden Zubereitung einstellen lässt. Dabei kann die Freisetzung der geccoateten Komponente entweder
20 durch die mechanische Abrasion während des Anmischens, durch langsames Auflösen in Wasser oder zusätzlich durch die Zugabe eines geeigneten Aktivators erreicht werden.

Erfindungsgemäß wird ein reaktives Trägermaterial bereitgestellt, welches bevorzugt eine abbindende Wirkung aufweist und besonders bevorzugt ein
25 hydraulisches oder latent hydraulisches Bindemittel ist, welches seine abbindende Wirkung in Gegenwart von Wasser entfaltet.

Auf dieses reaktive Trägermaterial wird eine flüssige Polymerverbindung aufgebracht. Diese flüssige Polymerverbindung bedeckt zunächst das Trägermaterial, sodass es anfänglich nicht für die Abbindereaktion zur Verfü-
30 gung steht. Bevorzugt wird die Menge an flüssiger Polymerverbindung zu Trägermaterial derart eingestellt, dass eine vollständige Umhüllung der Trägermaterialpartikel mit der Polymerverbindung erfolgt. Die Freisetzung des

reaktiven Trägermaterials erfolgt verzögert, z.B. durch mechanisches Entfernen der Polymerhülle oder Auflösen der Polymerhülle in einem Lösungsmittel, z.B. Wasser. Nach Freisetzung kann das reaktive Trägermaterial dann – verzögert – an der Abbindereaktion teilnehmen.

5

Die Erfindung betrifft somit eine pulverförmige Baustoffzusammensetzung mit verzögerter Wirkung, die ein reaktives Trägermaterial sowie eine auf das Trägermaterial aufgebraachte flüssige Polymerverbindung umfasst. Mit dieser Zusammensetzung, die als Trägermaterial vorzugsweise (latent-)hydraulische Bindemittel, anorganische Zusätze und/oder organische Verbindungen sowie als Polymerverbindung beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate und Polymere auf Basis AMPS enthalten kann, gelingt durch das zeitabhängige Ablösen der Polymerkomponente vom Trägermaterial dessen zeitlich verzögerte Freisetzung in der mit Wasser angemachten bauchemischen Abmischung. Somit erfolgt mit dieser pulverförmigen Baustoffzusammensetzung eine zeitlich gesteuerte Aushärtung von hydratisierbaren Baustoffgemischen und es ist auch eine zeitlich gesteuerte "innere Trocknung" von Baustoffen möglich, die auf wässrigen Dispersionen basieren.

20

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Vorteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

In den Figuren 1 bis 4 sind die Erstarrungszeiten verschiedener Systeme dargestellt.

25

Figur 1: System PZ/TZ 1;

Figur 2: System PZ1/TZ 2;

30

Figur 3: System PZ 2/TZ 1

Figur 4: System PZ 2/TZ 2

- 7 -

Figur 5 zeigt die Druckfestigkeit und

Figur 6 die Biegezugfestigkeit der verschiedenen Systeme.

BeispieleVergleichsbeispiel:

5 Die untersuchten Systeme bestanden aus 60 Gew.-% Sand und 40 Gew.-% einer Zement-Komponente, die sich in jedem Fall aus Portlandzement (PZ) und einem Tonerdeschmelzzement (TZ) zusammensetzte, wobei der Anteil des Tonerdeschmelzzementes von 0 bis 20 Gew.-% variiert wurde. Der Tonerdeschmelzzement wurde jeweils 30 Minuten nach dem Anmachen
10 zugegeben (t_{30}). Zum Vergleich wurde jede Mischung auch bereits beim Anrühren mit verfügbarem Tonerdeschmelzzement angemacht (t_0). Vor dem Anrühren mit Wasser wurden die trockenen Pulvermischungen homogen vermischt, danach in das Wasser eingestreut und mit einem Rilem-Mischer angerührt. Die Mischungen wurden dabei jeweils mit Wasser auf vergleich-
15 bare Konsistenzen eingestellt, wozu je 1,5 kg einer aus 900 g Sand und 600 g Zement (PZ und TZ) bestehenden Pulvermischung mit der jeweiligen Menge Wasser angerührt wurde (vgl. Tabelle 1). Zur vergleichweisen Aus-
testung einer verspäteten Zugabe des Tonerdeschmelzzementes wurde dieser nach 30 Minuten zur bereits mit Wasser angemachten Mischung
20 zugegeben und diese Mischung erneut mit dem Rilem-Mischer homogenisiert.

Der jeweilige Erstarrungsanfang und das Erstarrungsende wurden wie bei den Beispielen 2 und 3 mit einem Vicat-Messgerät bestimmt.

25

Die verwendeten Abkürzungen bedeuten:

PZ 1: Portlandzement Typ Cem I 42,5 R

PZ 2: Portlandzement Typ Cem I 32,5 R

TZ 1: Tonerdeschmelzzement (Fe-reich)

30 TZ 2: Tonerdeschmelzzement (Fe-arm)

Tabelle 1: Zusammensetzungen der Mischungen

System	Anteil Aluminatkomponente	Erstarrungsbeginn [min]	Erstarrungsende [min]
PZ1/TZ1			
	0%	230	
1	5% (t_0)	170	350
2	5% (t_{30})	200	380
3	10% (t_0)	30	67
4	10% (t_{30})	21	36
5	15% (t_0)	7	13
6	15% (t_{30})	7	22
7	20% (t_0)	4	8
8	20% (t_{30})	4	12
PZ1/TZ2			
	0%	230	
9	5% (t_0)	35	59
10	5% (t_{30})	33	58
11	10% (t_0)	8	14
12	10% (t_{30})	7	14
13	15% (t_0)	2,5	5,5
14	15% (t_{30})	3	6
15	20% (t_0)	2	8
16	20% (t_{30})	1	3,5
PZ2/TZ1			
	0%	220	
17	5% (t_0)	230	620
18	5% (t_{30})	200	540
19	10% (t_0)	200	360
20	10% (t_{30})	160	295
21	15% (t_0)	60	140
22	15% (t_{30})	25	35
23	20% (t_0)	11,5	26
24	20% (t_{30})	9	25
PZ2/TZ2			
	0%	220	
25	5% (t_0)	100	220
26	5% (t_{30})	165	330
27	10% (t_0)	28	40
28	10% (t_{30})	17	24
29	15% (t_0)	11	24
30	15% (t_{30})	7	13
31	20% (t_0)	3	7
32	20% (t_{30})	1,5	6

PZ1/Na-Aluminat			
	3 g/kg (t_0)	75	90
	3 g/kg (t_{30})	90	105
	4 g/kg (t_0)	13	51
	4 g/kg (t_{30})	56	78
	5 g/kg (t_0)	0	0
	5 g/kg (t_{30})	4,5	18,5

Deutlich ist die nach verspäteter Zugabe einsetzende Wirkung des TZ als erstarrungsbeschleunigende Komponente erkennbar. Zementtypisch treten dabei je nach Gehalt an zugesetztem TZ gewisse zum Teil nicht systematische Verschiebungen der Zeiten von Erstarrungsbeginn und Erstarrungs-
ende auf.

Die zugehörigen Festigkeiten nach 6h, 1d, 28d gemäß Tabelle 2 zeigen, dass durch eine verspätete Zugabe (t_{30}) technisch verwertbare Festigkeiten erhalten werden, die denen entsprechen wie sie aus einem gemeinsamen Anrühren (t_0) resultieren.

Tabelle 2: Mischungen zur Untersuchung der Festigkeiten

Nr.	Zeit	Zement-System	TZ-Anteil	Zementanteile	Na-Aluminat	Wasser	Sand	W/Z-Wert	DIN-flow
a	0 min	PZ1/TZ1	10%	1080 g/120 g		529 g	1800 g	0,44	16,2 cm
b	30 min	PZ1/TZ1	10%	1080 g/120 g		529 g	1800 g	0,44	15,2 cm
c	0 min	PZ1/TZ2	5%	1140 g/60 g		535 g	1800 g	0,45	15,9 cm
d	30 min	PZ1/TZ2	5%	1140 g/60 g		535 g	1800 g	0,45	15,0 cm
e	0 min	PZ1/TZ2	10%	1080 g/120 g		642 g	1800 g	0,54	15,0 cm
f	30 min	PZ1/TZ2	10%	1080 g/120 g		642 g	1800 g	0,54	15,5 cm
g	0 min	PZ2/TZ1	10%	1080 g/120 g		549 g	1800 g	0,46	15,0 cm
h	30 min	PZ2/TZ1	10%	1080 g/120 g		549 g	1800 g	0,46	14,0 cm
i	0 min	PZ2/TZ1	15%	1020 g/180 g		552 g	1800 g	0,46	15,3 cm
j	30 min	PZ2/TZ1	15%	1020 g/180 g		552 g	1800 g	0,46	15,3 cm
k	0 min	PZ2/TZ2	10%	1080 g/120 g		592 g	1800 g	0,49	16,7 cm
l	30 min	PZ2/TZ2	10%	1080 g/120 g		592 g	1800 g	0,49	16,0 cm
m	0 min	PZ1/Na-Aluminat	3 g/kg	1200 g	9 g	693 g	1800 g	0,58	17,2 cm
n	30 min	PZ1/Na-Aluminat	3 g/kg	1200 g	9 g	693 g	1800 g	0,58	17,2 cm
o	0 min	PZ1/Na-Aluminat	4 g/kg	1200 g	12 g	768 g	1800 g	0,64	16,0 cm
p	30 min	PZ1/Na-Aluminat	4 g/kg	1200 g	12 g	768 g	1800 g	0,64	15,2 cm

Die folgenden Beispiele 2 und 3 veranschaulichen den Effekt der verzögerten Freisetzung durch ein sich verzögert auflösendes Coating gemäß Erfindung.

- 12 -

Beispiel 2:Beschichtung mit Polyvinylalkohol

5 Je 500 g der mineralischen Komponenten wurden mit 300 g eines Polyvinylalkohols (Mowiol 40-88) innig vermischt und in einem heizbaren Knetreaktor bei 190 °C intensiv verknetet. Die erhaltene abgekühlte Masse wurde in einer Kaffeemühle zerkleinert und durch ein 1 mm Sieb gesichtet.

Zum Einsatz kamen folgende mineralische Komponenten:

- 10 a) Weißzement
 b) Tonerdeschmelzzement 1 (TZ 1 = Fe-reich)
 c) Tonerdeschmelzzement 2 (TZ 2 = Fe-arm)

15 Zur Austestung der Güte des Coatings wurde in einem einfachen Vorversuch die alkalische Reaktion des Weißzementes in Wasser ausgenutzt. Man streut dazu 3 g des entsprechend gecoateten Materials in 100 ml Wasser mit pH = 7, das zusätzlich einige Tropfen Phenolphthaleinlösung enthält. Man misst die Zeit bis zum Umschlag des Phenolphthaleins von farblos nach rot:

Versuch	Zeit bis Farbumschlag [min]	Aktivator
Weißzement (ungeoatet)	Sofort	keiner
Beispiel 2a)	> 10	Borax
Beispiel 2a)	> 40	keiner

Beispiel 3:**Beschichtung mit flüssigen Komponenten**

5 Je 20 kg der mineralischen Komponente (= reaktives Trägermaterial) wurden in einem Lödigemischer bei 40 U/min., Messerkopf Stufe 1, mit Hilfe einer Eindüsvorrichtung mit x l der Coatingflüssigkeit besprüht. Es wurde ein weitgehend rieselfähiges, leicht klumpiges Material erhalten, das durch ein 1 mm Sieb gesichtet wurde.

10

Beispiel 3	reaktives Trägermaterial	Coating-material	Menge Coating-material [l]
a)	Weißzement	Dynasilan F 8800	9
b)	TZ1	Dynasilan F 8800	11
c)	TZ2	Dynasilan F 8800	11
d)	Weißzement	Dynasilan F 8261	11
e)	TZ1	Dynasilan F 8261	14
f)	TZ2	Dynasilan F 8261	14
g)	Weißzement	FC-4432	15
h)	TZ1	FC-4432	15
i)	TZ2	FC-4432	15

15

Zur Austestung der Güte des Coatings wurde in einem einfachen Vorversuch die alkalische Reaktion des Weißzementes in Wasser ausgenutzt. Man streut dazu 3 g des entsprechend gecoateten Materials in 100 ml Wasser mit pH = 7, das zusätzlich einige Tropfen Phenolphthaleinlösung enthält. Man misst die Zeit bis zum Umschlag des Phenolphthaleins von farblos nach rot:

Versuch	Zeit bis Farbumschlag [min]	Aktivator
Weißzement (ungeoatet)	Sofort	keiner
Beispiel 3a)	> 10	keiner
Beispiel 3d)	> 10	keiner
Beispiel 3g)	> 10	keiner

Zur Austestung der Wirkung in einem Mörtelsystem wurden die identischen

Mischungen gemäß Tabelle 2 mit gecoatetem TZ eingesetzt und die entsprechenden Erstarrungszeiten gemessen:

System	Anteil TZ	Erstarrungs- beginn [min]	Erstarrungs- ende [min]
PZ1/TZ1	10% TZ1 Bsp. 3b)	30	90
	10% TZ1 Bsp. 3e)	50	150
	10% TZ1 Bsp. 3h)	35	105
PZ1/TZ2	10% TZ2 Bsp. 3c)	15	25
	10% TZ2 Bsp. 3f)	25	60
	10% TZ2 Bsp. 3i)	12	30
PZ2/TZ1	15% TZ1 Bsp. 3b)	40	70
	15% TZ1 Bsp. 3e)	60	110
	15% TZ1 Bsp. 3h)	43	85
PZ2/TZ2	10% TZ2 Bsp. 3c)	20	50
	10% TZ2 Bsp. 3f)	35	90
	10% TZ2 Bsp. 3i)	18	45

Ansprüche

- 5 1. Pulverförmige Baustoffzusammensetzung mit verzögerter Wirkung, umfassend
 - a) ein reaktives Trägermaterial, sowie
 - b) eine auf das Trägermaterial aufgebrachte flüssige Polymerverbindung.
- 10 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial aus einem hydraulischen oder latent hydraulischen Bindemittel, ausgewählt aus der Gruppe Portlandzement, Portlandzementklinkermehle, Tonerdeschmelzzemente, Calciumsulfoaluminate, Natriumaluminat, $\text{CaSO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$ (mit $n = 0$ bis 1,5) und CaO besteht.
- 20 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Trägermaterial um anorganische Zusätze, ausgewählt aus der Gruppe $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, Aluminiumverbindungen wie $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und Aluminiumpulver, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ und Peroxide, handelt.
- 25 4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägermaterial organische Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Calciumformiat, Weinsäure und deren Salze oder deren gemischte Salze, sowie Citronensäure und deren Salze oder deren gemischte Salze, Triethanolaminhydrochlorid, Tris(hydroxymethyl)-aminomethan, Hydrazide, verwendet werden.
- 30 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Polymerverbindung um mindestens einen Vertreter der Reihe Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polymere auf Basis AMPS, modifizierte oder unmodifizierte Biopolymere, wie Xanthane, Carrageenane, Celluloseether und Stärkeether, Silane,

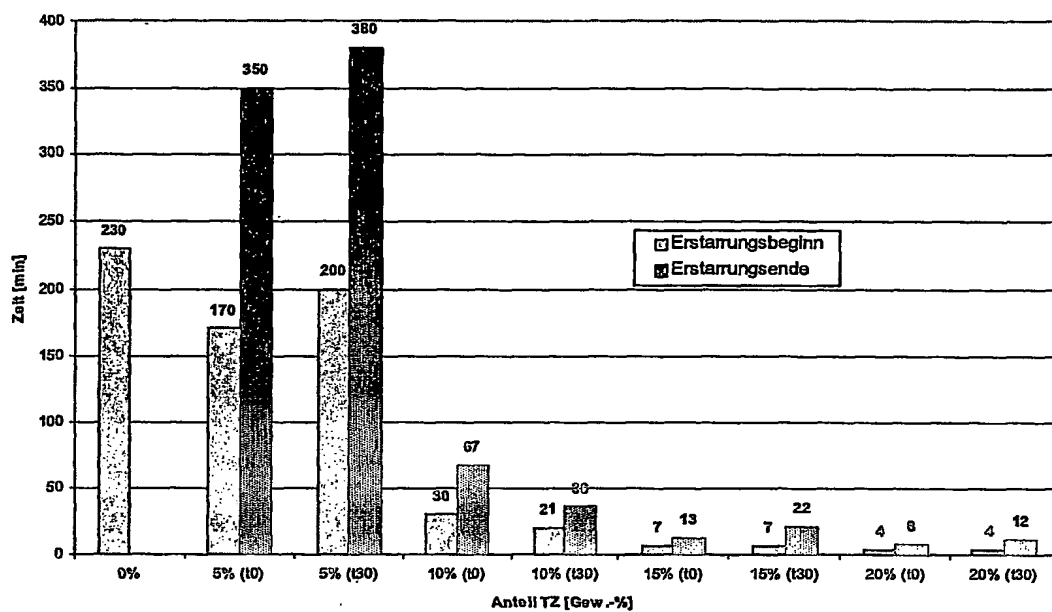
Polyethylenglykole und Wachse handelt.

- 5 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial eine mittlere Teilchengröße von 0,001 μm bis 1 cm aufweist.
7. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur zeitlich gesteuerten Aushärtung von hydratisierbaren Baustoffgemischen.
- 10 8. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur zeitlich gesteuerten „inneren Trocknung“ von Baustoffen auf Basis wässriger Dispersionen.
- 15 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die gesteuerte Aushärtung durch das Ablösen der Polymerverbindung vom Trägermaterial insbesondere durch mechanische Einwirkung und/oder durch Einwirkung eines Lösemittels und vorzugsweise durch Wasser erfolgt.
- 20 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Ablösen durch die Zugabe eines Aktivators vor, während und/oder nach dem Anmischen des Baustoffgemisches unterstützt wird.
- 25 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Aktivator mindestens ein Vertreter der Reihe der Borate, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 50 Gew.-% , bezogen auf die Menge an Trägermaterial, eingesetzt wird.
- 30 12. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Aktivator in flüssiger Form, als Pulver oder auf einem Trägermaterial zugesetzt wird.

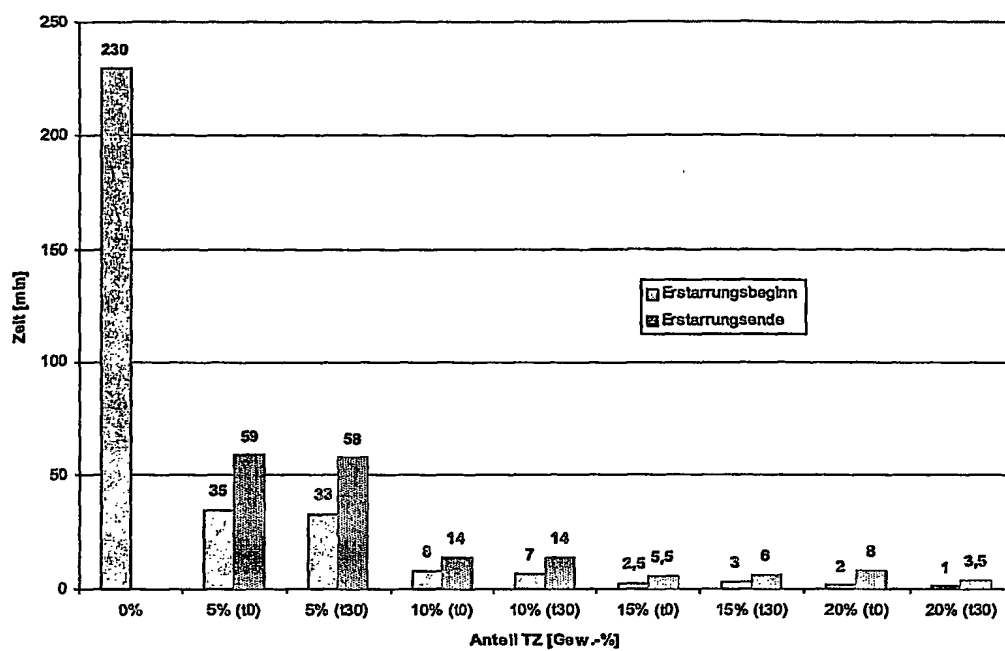
- 17 -

- 5 13. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 12 in Baustoffgemischen, die neben Zuschlagsstoffen und Additiven Bindemittel, vorzugsweise in Form von Portlandzement, Portlandzementklinkermehlen, Tonerdeschmelzzementen, Kalk, CaSO_4 mit unterschiedlichen und einstellbaren Hydratstufen, Wasserglas, (aktivierbare) Schlacken, wie z.B. Hüttensande und Flugaschen, Calciumsulfoaluminate und/oder Phosphatzemente enthalten.

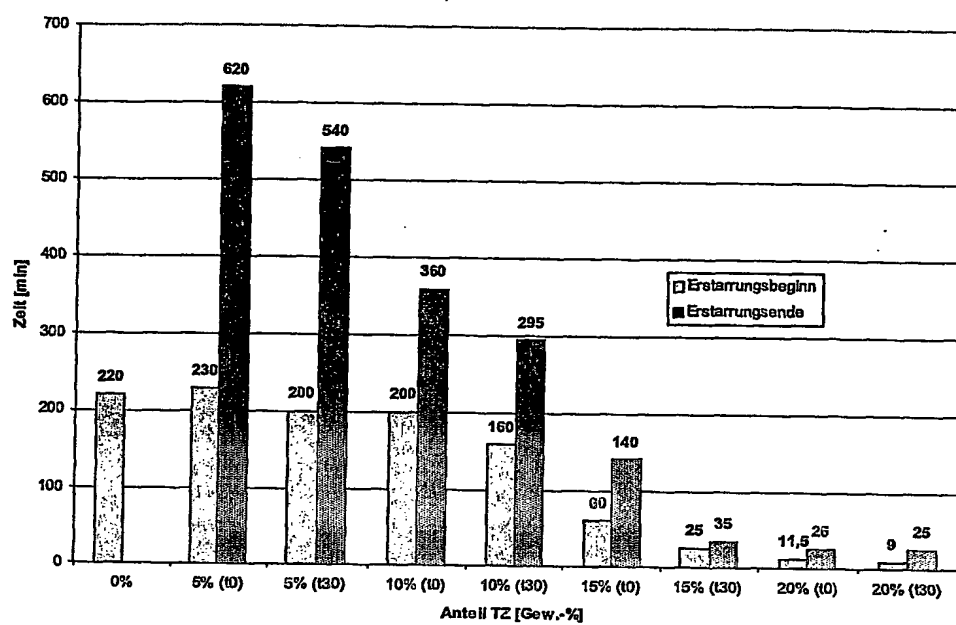
Figur 1:



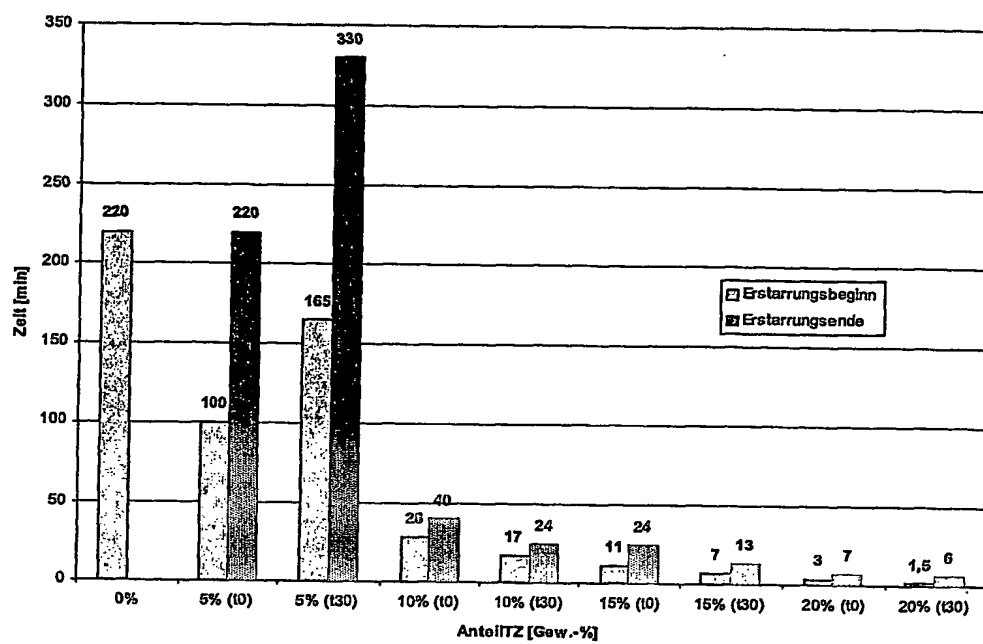
Figur 2:



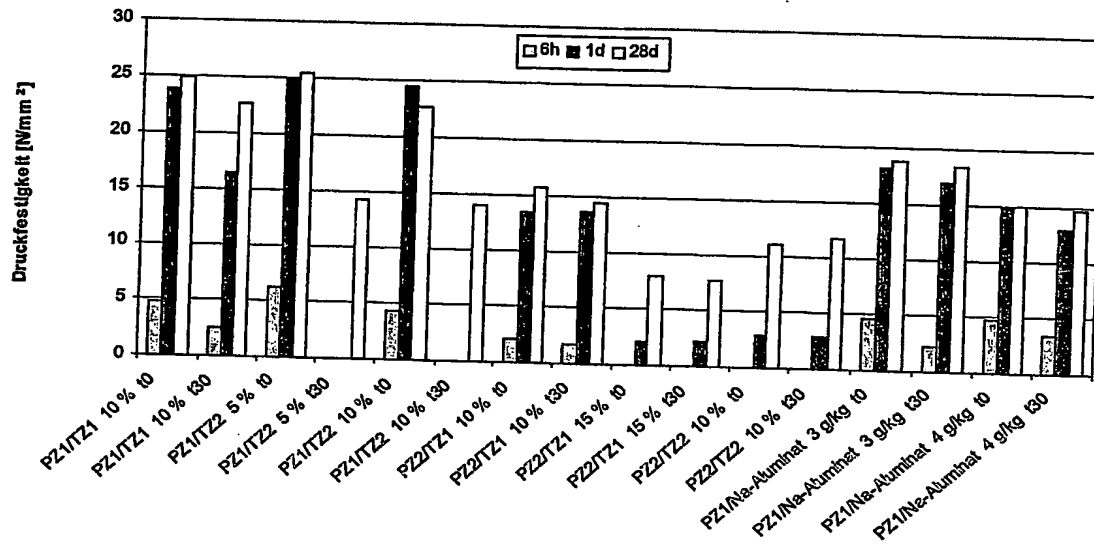
Figur 3:



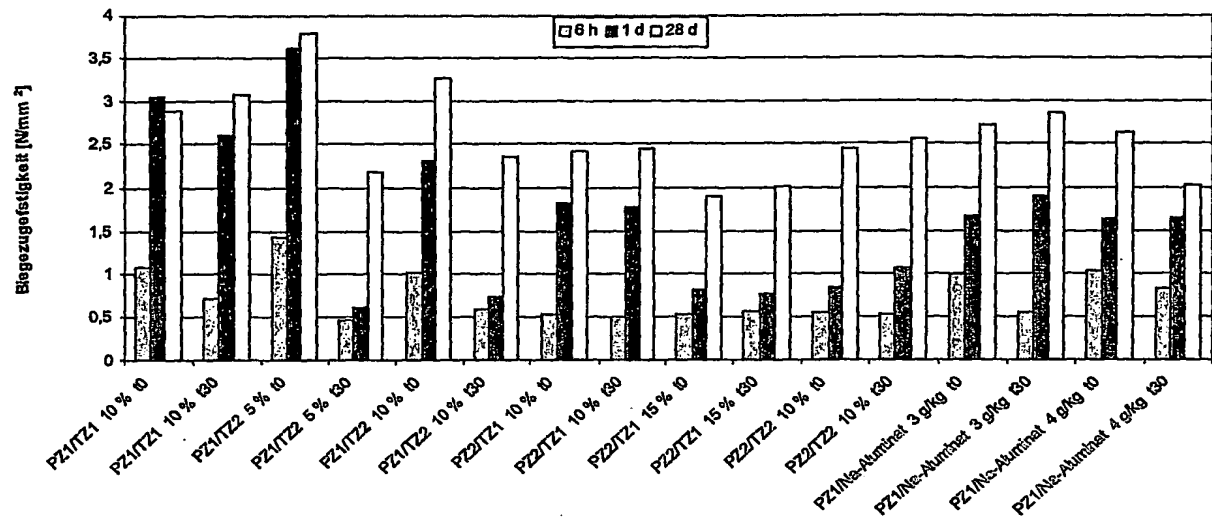
Figur 4:



Figur 5:



Figur 6:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B28/02 C04B20/10 C04B40/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/25865 A (FORDING COAL LTD) 18 June 1998 (1998-06-18) the whole document	1,2,7-9, 13
X	US 3 345 302 A (NETTING DAVID I ET AL) 3 October 1967 (1967-10-03) column 1, line 9 - column 3, line 64	1-5,7,9, 13
X	DE 196 51 448 A (HENKEL KGAA) 26 June 1997 (1997-06-26) column 5, line 34 - column 9, line 30	1,3-5,13
X	WO 97/33685 A (FRIEDERICHs JOSEPH PETRONELLA ; DSM NV (NL); COURAGE ANTONIUS JOHANNES) 18 September 1997 (1997-09-18) page 2, line 30 - page 3, line 8	1,5,6,13
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 2004

Date of mailing of the international search report

01/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gattinger, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003519

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 370 878 A (FERNAND NISOT; GUY PIERARD; JOSEPH CRABBE) 14 April 1932 (1932-04-14) page 1, lines 21-87 -----	1,2,5,7, 9,13
X	CH 270 010 A (MAX PETER DIPL ING BAUUNTERNEH) 15 August 1950 (1950-08-15) page 1, lines 42-50 -----	1,3,5,13
X	US 5 254 385 A (HAZLETT DARREN G) 19 October 1993 (1993-10-19) abstract -----	1,5
A	GB 938 567 A (SHAWINIGAN RESINS CORP) 2 October 1963 (1963-10-02) page 3, line 75 - page 4, line 9 -----	10-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003519

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9825865	A	18-06-1998	US 5948157 A	07-09-1999
			AU 713940 B2	16-12-1999
			AU 5219898 A	03-07-1998
			BR 9713900 A	29-02-2000
			CA 2272408 C	01-07-2003
			WO 9825865 A1	18-06-1998
			CN 1239937 A ,B	29-12-1999
			EP 0952971 A1	03-11-1999
			HU 0001820 A2	29-01-2001
			ID 27683 A	19-04-2001
			JP 3431635 B2	28-07-2003
			JP 2000511869 T	12-09-2000
			NO 992829 A	10-06-1999
			NZ 336554 A	28-02-2000
			PL 333913 A1	31-01-2000
			RU 2167839 C2	27-05-2001
			SK 74899 A3	11-07-2000
US 3345302	A	03-10-1967	NONE	
DE 19651448	A	26-06-1997	DE 19651448 A1	26-06-1997
			AT 205174 T	15-09-2001
			CA 2241261 A1	26-06-1997
			DE 59607643 D1	11-10-2001
			DK 868412 T3	04-03-2002
			WO 9722567 A1	26-06-1997
			EP 0868412 A1	07-10-1998
			ES 2163667 T3	01-02-2002
			GR 3036959 T3	31-01-2002
			JP 2000502032 T	22-02-2000
			PL 326485 A1	28-09-1998
			PT 868412 T	28-02-2002
			US 6162839 A	19-12-2000
WO 9733685	A	18-09-1997	NL 1002344 C2	15-08-1997
			AT 191862 T	15-05-2000
			AT 251493 T	15-10-2003
			AU 709073 B2	19-08-1999
			AU 1676397 A	01-10-1997
			BR 9707858 A	27-07-1999
			CA 2246454 A1	18-09-1997
			CN 1216004 A ,B	05-05-1999
			DE 69701730 D1	25-05-2000
			DE 69701730 T2	30-11-2000
			DE 69725472 D1	13-11-2003
			EP 0881942 A1	09-12-1998
			EP 0968762 A1	05-01-2000
			ES 2146079 T3	16-07-2000
			GR 3033931 T3	30-11-2000
			IL 125722 A	14-06-2001
			JP 2000512610 T	26-09-2000
			WO 9733685 A1	18-09-1997
			NO 983720 A	13-08-1998
			NZ 331384 A	28-10-1999
			PL 328584 A1	01-02-1999
			TR 9801578 T2	23-11-1998
			US 6503319 B1	07-01-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003519

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 370878	A	14-04-1932	NONE	
CH 270010	A	15-08-1950	NONE	
US 5254385	A	19-10-1993	NONE	
GB 938567	A	02-10-1963	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C04B28/02 C04B20/10 C04B40/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98/25865 A (FORDING COAL LTD) 18. Juni 1998 (1998-06-18) das ganze Dokument	1, 2, 7-9, 13
X	US 3 345 302 A (NETTING DAVID I ET AL) 3. Oktober 1967 (1967-10-03) Spalte 1, Zeile 9 - Spalte 3, Zeile 64	1-5, 7, 9, 13
X	DE 196 51 448 A (HENKEL KGAA) 26. Juni 1997 (1997-06-26) Spalte 5, Zeile 34 - Spalte 9, Zeile 30	1, 3-5, 13
X	WO 97/33685 A (FRIEDERICHs JOSEPH PETRONELLA ; DSM NV (NL); COURAGE ANTONIUS JOHANNES) 18. September 1997 (1997-09-18) Seite 2, Zeile 30 - Seite 3, Zeile 8	1, 5, 6, 13
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juni 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/07/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gattinger, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 370 878 A (FERNAND NISOT; GUY PIERARD; JOSEPH CRABBE) 14. April 1932 (1932-04-14) Seite 1, Zeilen 21-87 -----	1,2,5,7, 9,13
X	CH 270 010 A (MAX PETER DIPL ING BAUUNTERNEH) 15. August 1950 (1950-08-15) Seite 1, Zeilen 42-50 -----	1,3,5,13
X	US 5 254 385 A (HAZLETT DARREN G) 19. Oktober 1993 (1993-10-19) Zusammenfassung -----	1,5
A	GB 938 567 A (SHAWINIGAN RESINS CORP) 2. Oktober 1963 (1963-10-02) Seite 3, Zeile 75 - Seite 4, Zeile 9 -----	10-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003519

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9825865	A	18-06-1998	US 5948157 A 07-09-1999
		AU 713940 B2 16-12-1999	
		AU 5219898 A 03-07-1998	
		BR 9713900 A 29-02-2000	
		CA 2272408 C 01-07-2003	
		WO 9825865 A1 18-06-1998	
		CN 1239937 A ,B 29-12-1999	
		EP 0952971 A1 03-11-1999	
		HU 0001820 A2 29-01-2001	
		ID 27683 A 19-04-2001	
		JP 3431635 B2 28-07-2003	
		JP 2000511869 T 12-09-2000	
		NO 992829 A 10-06-1999	
		NZ 336554 A 28-02-2000	
		PL 333913 A1 31-01-2000	
		RU 2167839 C2 27-05-2001	
		SK 74899 A3 11-07-2000	
US 3345302	A	03-10-1967	KEINE
DE 19651448	A	26-06-1997	DE 19651448 A1 26-06-1997
		AT 205174 T 15-09-2001	
		CA 2241261 A1 26-06-1997	
		DE 59607643 D1 11-10-2001	
		DK 868412 T3 04-03-2002	
		WO 9722567 A1 26-06-1997	
		EP 0868412 A1 07-10-1998	
		ES 2163667 T3 01-02-2002	
		GR 3036959 T3 31-01-2002	
		JP 2000502032 T 22-02-2000	
		PL 326485 A1 28-09-1998	
		PT 868412 T 28-02-2002	
		US 6162839 A 19-12-2000	
WO 9733685	A	18-09-1997	NL 1002344 C2 15-08-1997
		AT 191862 T 15-05-2000	
		AT 251493 T 15-10-2003	
		AU 709073 B2 19-08-1999	
		AU 1676397 A 01-10-1997	
		BR 9707858 A 27-07-1999	
		CA 2246454 A1 18-09-1997	
		CN 1216004 A ,B 05-05-1999	
		DE 69701730 D1 25-05-2000	
		DE 69701730 T2 30-11-2000	
		DE 69725472 D1 13-11-2003	
		EP 0881942 A1 09-12-1998	
		EP 0968762 A1 05-01-2000	
		ES 2146079 T3 16-07-2000	
		GR 3033931 T3 30-11-2000	
		IL 125722 A 14-06-2001	
		JP 2000512610 T 26-09-2000	
		WO 9733685 A1 18-09-1997	
		NO 983720 A 13-08-1998	
		NZ 331384 A 28-10-1999	
		PL 328584 A1 01-02-1999	
		TR 9801578 T2 23-11-1998	
		US 6503319 B1 07-01-2003	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003519

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 370878	A	14-04-1932	KEINE	
CH 270010	A	15-08-1950	KEINE	
US 5254385	A	19-10-1993	KEINE	
GB 938567	A	02-10-1963	KEINE	